



PATENTSCHRIFT 147 469

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 29 Absatz 1 des Patentgesetzes

(11) 147 469 (45) 08.04.81 Int. Cl.³ 3 (51) C 07 C 43/11
C 07 C 43/196
C 08 G 18/48
C 08 G 65/28
C 07 H 15/08

(21) WP C 07 C / 215 166 (22) 24.08.79

(71) siehe (72)

(72) Löschau, Siegbert, Dr. Dipl.-Chem.; Winkler, Jürgen, Dipl.-Chem.; Güttles, Bernd, Dipl.-Chem.; Nitzschke, Manfred, Dipl.-Chem.; Anders, Peter, Dipl.-Ing.; Deutschmann, Klaus, Dipl.-Ing.; Romanowski, Helmut, Dr. Dipl.-Chem.; Marquardt, Renate, Dipl.-Chem.; Bischoff, Peter, Dipl.-Chem.; Pohle, Ulrich; Mittasch, Heinz, Dipl.-Chem.; von Malotki, Peter, Dr. Dipl.-Chem.; Wetter, Heinz, DD

(73) siehe (72)

(74) VEB Synthesewerk Schwarzheide, Kombinat SYS, Abt. Patente/Lizenzen, 7817 Schwarzheide 1

(54) Verfahren zur Herstellung eines homogenen, flüssigen Vorpolymerisats

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines homogenen, flüssigen Vorpolymerisats, welches zu Polyetheralkoholen umgesetzt wird, die hauptsächlich für die Herstellung harter Polyurethan-Schäume geeignet sind. Erfindungsgemäß wird dieses Verfahren dadurch realisiert, daß ein heterogenes Startsubstanzgemisch aus Oligosaccharid und Coinitiator, dessen Komponenten im Molverhältnis 1 : 0,5 bis 1 : 4 vorliegen, in Gegenwart basischer Alkoxylierungskatalysatoren bei Temperaturen von 90 bis 120 °C in der Zeit von 1 h bis 10 h vor der Alkoxylierung thermisch vorbehandelt und mit einer Teilmenge von 10% bis 30% der Gesamtmenge an Alkylenoxid verflüssigt wird.

-1- 215166

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung eines homogenen, flüssigen
Vorpolymerisats

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines homogenen, flüssigen Vorpolymerisats, welches zu Polyetheralkoholen umgesetzt wird, die hauptsächlich für die Herstellung harter Polyurethan-Schäume geeignet sind.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen durch Polymerisation von Alkylenoxiden mit sich selbst oder durch Anlagerung dieser Alkylenoxide an Startsubstanzen mit aktiven Wasserstoffatomen sind bekannt. Die Startsubstanzen und die Art, Reihenfolge und Menge der anzulagernden Alkylenoxide werden entsprechend dem Einsatzzweck der Polyetheralkohole ausgewählt. Für die Herstellung von starren Polyurethanen werden bevorzugt tri- oder höherfunktionelle Startsubstanzen wie aliphatische oder aromatische Alkohole, vorzugsweise Trimethylolpropan, Glyzerin, Pentaerythrit, Phenole und/oder höherfunktionelle Zuckeralkohole wie Sorbit, Mannit, Xylit sowie Saccharide wie Saccharose, Maltose, Glukose und deren Glykoside verwendet. Die Anlagerung der Alkylenoxide, insbesondere Propylen- und/oder Ethylenoxid wird mittels basischer Katalysatoren bei Temperaturen von 90 °C bis 130 °C und Drücken von 0,5 atü bis

10 atü durchgeführt.

Zur Verbesserung der Eigenschaften der harten oder halbharten Polyurethanschäume werden besonders hochfunktionelle Polyetheralkohole mit relativ niedrigen Molekulargewichten eingesetzt. Deshalb werden vorrangig Zuckeralkohole, Saccharide und Glykoside, aber auch Zwischenprodukte der Stärke- und Zelluloseindustrie wie Dextrine und lösliche Stärke als Startsubstanz für die Anlagerung von Alkylenoxiden eingesetzt.

Unter den o. g. Bedingungen der Polyetheralkohol-Herstellung nach anionischem Reaktionsmechanismus gibt es eine Reihe bekannter Verfahren, um das Problem der Rühr- bzw. Mischbarkeit der festen Startsubstanzen mit einem Schmelzpunkt $> 130^{\circ}\text{C}$ zu lösen. Da schlecht rührbare Mischungen von Saccharose und dem basischen Katalysator zu Karamelisierungs- bzw. Verkohlungsreaktionen führen können, werden oft Hilfsstoffe eingesetzt, die den Reaktionsstart bei üblichen Temperaturen von 90°C bis 130°C ermöglichen. Als Hilfsstoffe werden sowohl inerte Lösungsmittel wie Toluol oder Dimethylsulfoxid als auch funktionelle Verbindungen wie Wasser, Glykole oder höherfunktionelle Alkohole verwendet. Bei Anlagerung von Alkylenoxiden an Zuckeralkohole, Saccharide oder Glykoside, die in wäßriger Lösung oder in Mischung mit Glykolen vorliegen, finden leicht unerwünschte Nebenreaktionen wie die Hydrolyse des Alkylenoxids, statt. Außerdem erniedrigt ein hoher Anteil an bifunktionellen Produkten die mittlere Funktionalität der Polyetheralkohole derart, daß eine starke Verschlechterung der daraus hergestellten Polyurethane eintritt. Die Anwendung von inerten Lösungsmitteln bringt ebenfalls erhebliche technologische Mehraufwendungen, denn durch die relativ schlechte Löslichkeit der festen Startsubstanzen müssen meist große Lösungsmittelüberschüsse eingesetzt und im Verlauf der Polyetheralkohol-Herstellung bzw. -Reinigung wieder restlos entfernt werden.

Der ebenfalls bekannte Einsatz von tri- oder höherfunktionellen Lösungsmitteln hat den Nachteil, daß entweder ein großer Überschuß eingesetzt werden muß und damit sich die mittlere Funktionalität und weitere Eigenschaften des Polyetheralkohols stark verschlechtern oder Startsubstanzgemische vorliegen, die

Bei den Reaktionstemperaturen von 90 °C bis 130 °C eine breiige Konsistenz haben und eine einwandfreie Rührbarkeit sowie die Herstellung von Polyetheralkoholen mit guten Raum-Zeit-Ausbeuten in üblichen Reaktoren nicht möglich ist. Dadurch kommt es im Verlauf von sehr langwierigen Synthesen zu Zersetzungerscheinungen und Bildung von Nebenprodukten, die zur Qualitätsverschlechterung der resultierenden Polyetheralkohole führen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein ökonomisches Verfahren zur Herstellung eines homogenen, flüssigen Vorpolymerisats auf der Basis fester Startsubstanzen für die Herstellung von Hartschaumpolyetheralkoholen zu entwickeln.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung eines homogenen, flüssigen Vorpolymerisats für die Herstellung von Polyetheralkoholen durch Umsetzung fester Startsubstanzen mit Alkylenoxiden zu entwickeln.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß ein heterogenes Startsubstanzgemisch, bestehend aus Oligosacchariden, ggf. Polysacchariden und Cointiatoren, in Gegenwart basischer Alkoxylierungskatalysatoren bei Temperaturen von 90 °C bis 120 °C in einer Zeit von 1 h bis 10 h vor der Alkoxylierung thermisch vorbehandelt und anschließend mit einer Teilmenge an Alkylenoxid verflüssigt wird. Zur Unterstützung der thermischen Vorbehandlung ist es möglich, vor dieser die einzelnen Bestandteile des heterogenen Startsubstanzgemisches ohne den basischen Alkoxylierungskatalysator bei Temperaturen bis 130 °C, vorzugsweise 90 °C bis 120 °C durch intensive Zwangsmischung bis zur optimalen gegenseitigen Löslichkeit in Kontakt zu bringen.

Bei der erfindungsgemäß durchgeführten thermischen Vorbehandlung wird die Saccharose im Beisein des Cointiators und des Katalysators für die nachfolgende Alkoxylierung und die damit verbundene Lösung derart aktiviert, daß es gelingt, nach Anlagerung

von 10 % bis 30 % der Gesamtmenge an Alkylenoxid, die für die Herstellung von Polyetheralkoholen im Hydroxylzahlbereich von 200 mg KOH/g bis 1000 mg KOH/g, vorzugsweise 400 mg KOH/g bis 600 mg KOH/g, notwendig ist, ein homogenes, flüssiges Vorpolymerisat herzustellen. Die bei der thermischen Vorbehandlung ablaufenden Reaktionen ergeben für die anionisch katalysierte Polymerisation besonders aktivierte Startsubstanzmoleküle (Alkoholatbildung), die in höherer Reaktionsgeschwindigkeit mit dem Alkylenoxid reagieren. Damit tritt eine erhebliche Steigerung der Lösungsgeschwindigkeit auf.

Als feste Startsubstanzen werden Oligosaccharide und ggf. Polysaccharide mit einem Schmelzpunkt $>120^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise Disaccharide, insbesondere Saccharose, eingesetzt. Als Mischungsbestandteil werden OH- und/oder NH- bzw. NH_2 -Gruppen-haltige Coinitiatoren, insbesondere höherfunktionelle Alkohole wie Glycerin und Trimethylolpropan im Verhältnis feste Startsubstanz zu Coinitiator von 1 : 0,5 bis 1 : 4 verwendet.

Dieses Verhältnis ergibt sich aus den angestrebten Eigenschaften des Polyetheralkohols für die Weiterverarbeitung in Polyurethansystemen, der Verhinderung unerwünschter Nebenreaktionen und der Herstellung der Polyetheralkohole in Kreislaufreaktoren. Es ist bekannt, daß Glycerin bei einem Molverhältnis Saccharose : Glycerin von 1 : 4,2 die eingemischte Saccharose bei einer Temperatur von 120°C vollständig löst. Bei Anwendung einer größeren Saccharosemenge löst sich diese auch während der nachfolgenden Alkoxylierung nicht, sondern es verbleibt bis gegen Ende der Umsetzung zu Polyetheralkoholen im angestrebten Hydroxylzahlbereich ein Feststoffanteil im Gemisch. Der Verbleib dieses ungelösten Anteils an Saccharose während der Alkoxylierung bringt Probleme hinsichtlich der Reaktionssteuerung, der Vermischung und damit der Reaktionszeit. Der feste, ungelöste Saccharosebestandteil wird während der gesamten Reaktionszeit im Beisein von Katalysator und Alkylenoxid durch Nebenreaktionen wie Karamelisierung, Bildung von Saccharinsäuren und Aldehyden und Umglykosidierung stark geschädigt, so daß ein Polyetheralkohol minderer Qualität entsteht.

Die Verwendung einer größeren Glycerinmenge (Molverhältnis über

1 : 4) ist infolge des Funktionalitätsabbaues und der damit verbundenen rapiden Verschlechterung der Anwendbarkeit des Polyetheralkohols nicht möglich.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens der thermischen Vorbehandlung und der nachfolgenden Alkoxylierung werden als basische Katalysatoren Alkali- oder Erdalkalihydroxide, Erdalkalihydride bzw. -alkoholate und/oder Amine verwendet und in einer Menge von 0,1 % bis 1,0 % bezogen auf die Fertigpolyetheralkoholmenge eingesetzt.

Das homogene, flüssige Vorpolymerisat wird mit dem restlichen Alkylenoxid von 70 % bis 90 % der Gesamtmenge bei Temperaturen von 90 °C bis 120 °C und Drücken von 0,1 MPa bis 1,0 MPa zu Polyetheralkoholen umgesetzt.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, daß durch die thermische Behandlung und die Zugabe von Alkylenoxiden in Teilmengen ein homogenes, flüssiges Vorpolymerisat entsteht, welches unter sehr günstigen Raum-Zeit-Ausbeuten in vorhandenen Reaktoren mit Produktkreislauf umgesetzt wird.

Die Erfindung soll nachstehend an 2 Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

Ausführungsbeispiel 1:

Ein 1,3 l Autoklav wird mit 174 g Saccharose, 92 g Glyzerin und 3 g KOH fest gefüllt, mit Stickstoff gespült und auf eine Temperatur von 110 °C erhitzt. Bei dieser Temperatur wird das Startsubstanzgemisch 2 h unter intensivem Rühren zwangsgemischt. Im Anschluß daran werden 160 ml Propylenoxid kontinuierlich eindosiert, wobei weiter intensiv gerührt wird und der Druck auf einen Wert von 0,3 MPa ansteigt. In das nun vorliegende homogene flüssige Reaktionsgemisch werden 640 ml Propylenoxid eindosiert, wobei die Reaktionstemperatur bei 110 °C gehalten und die Komponenten kräftig gerührt werden. Der Druck steigt während der Dosierung auf Werte von 0,5 MPa an. Nach Einbringen des Propylenoxids wird der Rohpolyetheralkohol nach 2 Stunden bei einer Temperatur von 100 °C bis 110 °C im Autoklav belassen, nach Abkühlung auf 60 °C ausgefüllt, mit H_3PO_4 gereinigt, vakuumdestil-

liert und filtriert. Der entstandene Polyetheralkohol hat folgende Kennzahlen:

OHZ = 450 mg KOH/g
SZ = 0,1 mg KOH/g
H₂O < 0,1 %
Viskosität 25 °C = 6500 mPas

Ausführungsbeispiel 2:

174 g Saccharose und 140 g Glyzerin werden in einen 1 l Dreihalskolben gefüllt, unter Stickstoffatmosphäre auf eine Temperatur von 100 °C erhitzt und 2 h intensiv gerührt. Anschließend werden 3 g KOH eingefüllt und das Startsubstanzgemisch wird unter Rühren und Vakuum 3 h behandelt. Das derart vorbehandelte Startsubstanzgemisch wird in einen Autoklaven gefüllt, mit Stickstoff gespült und auf eine Temperatur von 110 °C erhitzt. Es werden dann unter intensivem Rühren 200 ml Propylenoxid eindosiert, wobei der Druck auf einen Wert von 0,4 MPa ansteigt und die Temperatur bei 110 °C konstant bleibt. In das nun vorliegende homogene, flüssige Vorpolymerisat werden 650 ml Propylenoxid kontinuierlich eingebracht und zur Nachreaktion wird der Rohpolyetheralkohol 1 h bei einer Temperatur von 110 °C belassen. Nach Reinigung durch Neutralisation mit H₃PO₄, Destillation und Filtration entsteht ein Polyetheralkohol mit folgenden Kennzahlen:

OHZ = 420 mg KOH/g
SZ = 0,1 mg KOH/g
H₂O < 0,1 %
Viskosität 25 °C = 4200 mPas

BEST AVAILABLE COPY

Erfindungsansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines homogenen, flüssigen Vorpolymerisats für die Herstellung von Polyetheralkoholen auf Basis Saccharose und Glycerin mit Hydroxylzahlen von 200 mg KOH/g bis 1000 mg KOH/g, insbesondere 400 mg KOH/g bis 600 mg KOH/g durch Umsetzung eines heterogenen Startsubstanzzgemisches aus Oligosaccharid, ggf. Polysaccharid sowie 3- oder höherfunktionellen OH- und/oder NH bzw. NH_2 -Gruppen tragenden flüssigen oder festen, unter 120 °C schmelzenden Cointiatoren mit einer Teilmenge Alkylenoxid bei Temperaturen von 90 °C bis 120 °C und Drücken von 0,1 MPa bis 1,0 MPa, gewünschtenfalls in Gegenwart geringer Anteile inerter Lösungsvermittler, dadurch gekennzeichnet, daß das heterogene Startsubstanzzgemisch aus Oligosaccharid und Cointiator, dessen Komponenten im Molverhältnis 1 : 0,5 bis 1 : 4 vorliegen, in Gegenwart basischer Alkoxylierungskatalysatoren bei Temperaturen von 90 °C bis 120 °C in der Zeit 1 h bis 10 h vor der Alkoxylierung thermisch vorbehandelt wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß das heterogene Startsubstanzzgemisch durch Umsetzung mit einer Teilmenge von 10 % bis 30 % der Gesamtmenge an Alkylenoxid verflüssigt wird.
3. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Oligosaccharide vorzugsweise Disaccharide, insbesondere Saccharose verwendet werden.
4. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Cointiatoren hauptsächlich Triole, vorzugsweise Glycerin, verwendet werden.
5. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß der basische Alkoxylierungskatalysator in einer Menge von 0,1 % bis 1,0 %, bezogen auf die Fertigpolyetheralkoholmenge, zugesetzt wird.

6. Verfahren nach Punkt 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die einzelnen Bestandteile des Startsubstanzgemisches ohne die basischen Alkoxylierungskatalysatoren bei Temperaturen bis 130 °C, vorzugsweise 90 °C bis 110 °C unter intensiver Zwangsvermischung bereits vor der thermischen Behandlung bis zur optimalen gegenseitigen Löslichkeit in Kontakt gebracht werden.

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)